

06.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年10月22日

REC'D 02 DEC 2004

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-362412  
[ST. 10/C]: [JP 2003-362412]

WIPO PCT

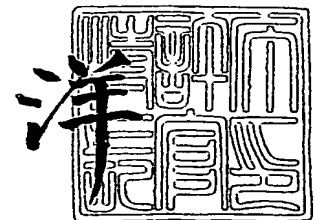
出 願 人  
Applicant(s): 東洋インキエン지니어リング株式会社  
水口 仁

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3105226

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PZ151T  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 横浜市中区本牧三之谷 33-7  
    【氏名】 水口 仁  
【特許出願人】  
    【識別番号】 595157477  
    【氏名又は名称】 東洋インキエン지니어リング株式会社  
【特許出願人】  
    【住所又は居所】 横浜市中区本牧三之谷 33-7  
    【氏名又は名称】 水口 仁  
【代理人】  
    【識別番号】 100086896  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 悦郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012759  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ピリジン環を導入できる有機化合物にプロトンを接触させ、プロトン化に伴う前記有機化合物の電気抵抗率、光伝導度、光吸収帯域の変化を検知することからなる水素ガスセンサー。

**【請求項 2】**

前記有機化合物が有機顔料である請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 3】**

前記有機顔料がピロロピロール、キナクリドン、インジゴ及び夫々の誘導体である請求項 2 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 4】**

前記有機化合物と水素ガスのプロトン化触媒を接触させた請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 5】**

前記プロトン化触媒が Pt、Pd、Pt-Pd 合金、Ni である請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 6】**

前記有機化合物に増感剤としてフタロシアニン等の有機顔料を積層した請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 7】**

前記有機化合物に接して少なくとも 1 対の電極を配置して電気抵抗率ならびに光伝導度の変化を検知する請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 8】**

前記有機化合物が真空蒸着膜（スパッター膜を含む）である請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 9】**

基板上に一对の電極を対向して配置し、この上に前記有機化合物膜を形成し、有機化合物の表面又は裏面、或いは有機化合物中にプロトン化触媒を分散した素子であって、電極間の電気抵抗率の変化を検知する電気抵抗モードの請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 10】**

励起光源を組み合わせた光伝導モードの請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

**【請求項 11】**

フォトダイオード、光電子増倍管等を組み合わせた光吸収帯域の変化モードの請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】水素ガスセンサー

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は水素ガスセンサーに関し、プロトン ( $H^+$ ) に対する感応選択性が良好なセンサーに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、製品の製造工程に各種のガスを利用するケースが多く、なかでも半導体の製造工場では、単結晶シリコン基板上にガス化学反応プロセスを採用するため、揮発性があったり、毒性があるガスが多く使用されている。そして、水素ガスはこの種のガスのキャリアガスとして多量に使われている。しかるに、水素ガス自体が爆発性の強いガスであり、水素ガスの漏洩をいち早く検知する必要がある。

## 【0003】

更に、石油をはじめとする化石燃料の枯渇が懸念されており、これに代わるエネルギー源として様々なものが研究されている。水素は水の電気分解によって容易に得ることができる上、燃焼生成物が水であり、 $CO_2$  や  $NO_x$ 、 $SO_x$  等を排出しないという特徴を有するもので、非常に優れた次世代エネルギー源といえる。

## 【0004】

さて、水素エネルギーを電力に変換する手法としては、水素と酸素の化学反応を使った燃料電池が最も注目を浴びている。特に燃料電池を搭載した燃料電池車は「環境対策車の本命」として有望視されている。しかし、水素は最も軽く小さな分子であるため漏れ易いという特徴があり、かつ発火しやすく燃焼速度も速いために極めて危険な気体といえる。そのため、将来水素エネルギーシステムが普及すれば、水素ガスセンサーの位置付けはますます重要になるものと予想される。

## 【0005】

現在、水素ガスセンサーとしては金属酸化物を用いた半導体式のものが代表的である。これは高感度かつ高い信頼性を有しているが、センサー素子自体は高温に加熱する必要がある。そのため、小型及び軽量化、低消費電力化あるいはセンサーの低コスト化には限界があり、多種多様な用途に対応できないと考えられる。

## 【0006】

水素ガスセンサーの具体例を示せば、例えば、特許文献1がある。これは、絶縁性基板の一方面に形成された対向する一対の電極と、これらの電極を覆うガス感応膜 ( $SnO_2$ ) と、基板の反対面に備えたヒータと、このヒータに接続されたリード線と、ガス感応膜上に形成された触媒層 ( $Pt$  等) とからなる水素ガスセンサーが提案されている。しかしながら、この水素ガスセンサーでは、触媒層がスクリーン印刷により形成されているため、膜厚の制御が難しくバラツキが大きく、センサーとしての特性の管理が難しい。

## 【0007】

また、例えば半導体製造工場においては、洗浄剤としてイソプロピルアルコールが用いられ、常に空気中に揮散している。このような条件下で、水素ガスの漏洩を確実に検知することは難しく、このため、特許文献2に提案されているように、ガス感応膜上にガス不感応薄膜層 ( $SiO_2$ 、アルミナ等の酸化物等) を設けることが提案されているが、ガス不感応薄膜層の製法が難しく、コストアップは避けられず、センサーの特性を管理するための管理コストも高くなってしまう。

## 【0008】

【特許文献1】特開昭59-120945号

## 【0009】

【特許文献2】特開平01-250851号

## 【0010】

更に、フタロシアニン蒸着膜を用いたガス検出素子の報告はあるが、ガスの吸着/脱着

に伴う電気伝導度をモニタするものであり、電子供与性あるいは電子吸引性のガスに対するガス選択性がなくその動作も極めて不安定であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記のような従来の技術に鑑みて開発されたものであり、プロトンに対する感応選択性が良好でかつ室温で動作する水素センサーを安価に提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の要旨は、ピリジン環を導入できる有機化合物にプロトンを接触させ、プロトン化に伴う前記有機化合物の電気抵抗率、光伝導度、光吸収帯域の変化を検知してなる水素ガスセンサーに関するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、プロトンに対する感応選択性が良好な水素センサーを安価に提供することができるものであり、近年のように水素ガスをキャリアとして使用する製造工場や、水素ガスをエネルギー源として用いるいわゆる燃料電池にあって、水素ガスの検知や漏洩事故防止対策に大きな働きをなすセンサーが提供できたものである。

【発明を実施するための最良の形態】

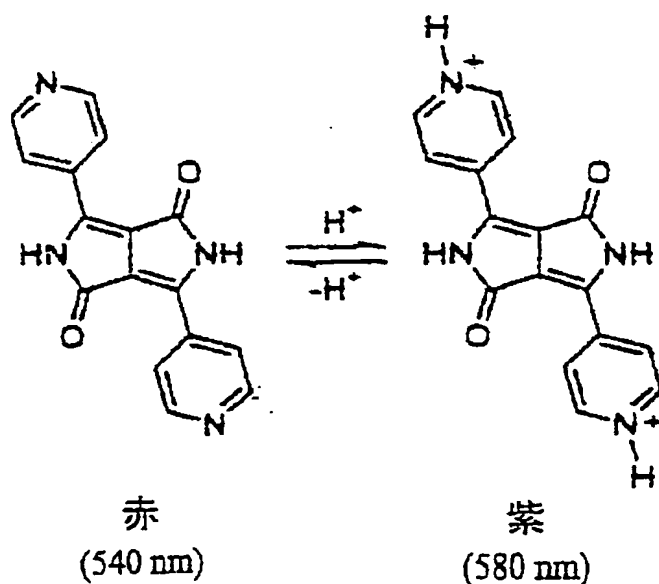
【0014】

以下、本発明をピリジン化したピロロピロール顔料を用いた水素ガスセンサーを中心に説明する。

さて、本発明者は有機顔料として知られているピロロピロール（以下、DPPと称す）の電子構造（特に固体状態における色調）の解析につき、鋭意研究を重ね、分子構造、結晶構造ならびに分子間相互作用の関係を明らかにし、その応用についても種々の提案をしてきた。しかるに、DPPの中でも、ピリジン環（パラ位に窒素原子）を持つDPP（以下、ピリジン・DPPという）がプロトンに極めて敏感に反応することを突き止めた。即ち、DPP骨格にピリジン環がついたピリジン・DPPはプロトンに対する感受性が極めて高く、プロトン化に伴い室温で電気低効率、光伝導度、光吸収帯域に大きな変化が現れる。かかる知見に基づいて本発明が完成したもので、信頼性の高い水素ガスセンサーが提供できることが判明したものである。尚、文献{J. Mizuguchi, H. Takahashi and H. Yamakami: Crystal structure of 3,6-bis(4'-pyridyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione, Z. Krist. NCS 217, 519-520 (2002)}に示される様に、ピリジン・DPPには2つの結晶相が存在するが、水素ガスセンサーには特に結晶相I（ピリジン環の窒素原子がNH...Nの水素結合を形成していない結晶相）が好ましい。

【0015】

## 【化1】



## 【0016】

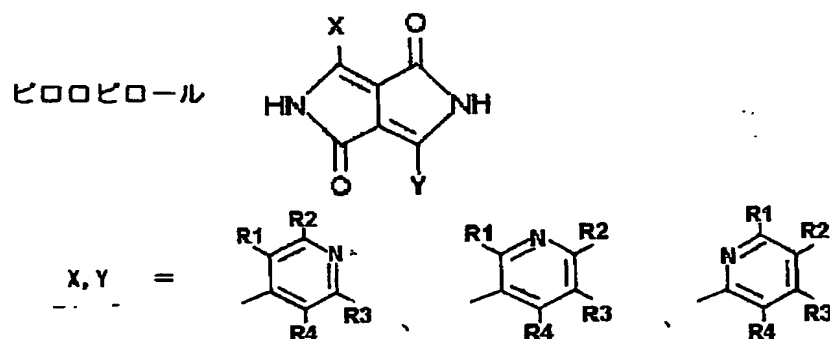
ピリジン・DPPは光や熱に対して極めて安定であるが、プロトン ( $H^+$ ) がやって来ると室温でも即座に反応し、光学吸収帯域は540 nm (赤) から580 nm (紫) へと変化する。これに伴い電気抵抗率は3～5桁も低下し、大きな光伝導も出現する。これらの現象のどれを利用しても室温で動作する感度の高い水素ガスセンサーが提供できる。

## 【0017】

本発明に使用される有機化合物としては、本上記ピリジン・DPPとその誘導体 (化2)、ピリジン化したキナクリドンとその誘導体 (化3)、インジゴとその誘導体 (化4) 等同様な化合物でも可能である。

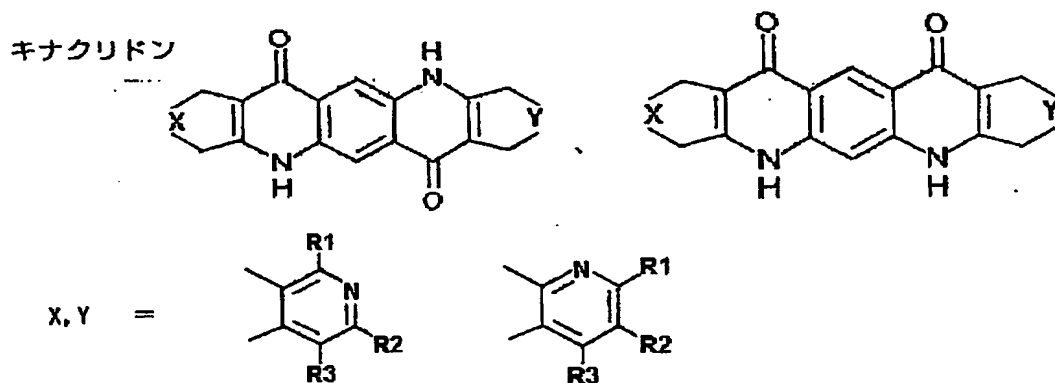
## 【0018】

## 【化2】



## 【0019】

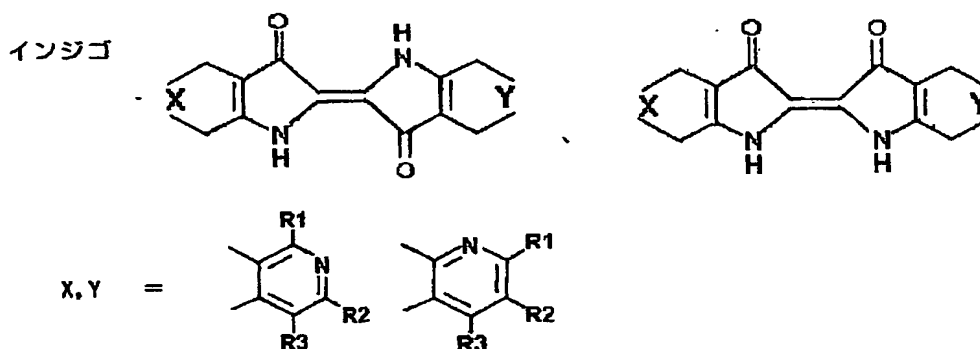
## 【化3】



R1~3 = H、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NH<sub>2</sub>、COOH、SO<sub>3</sub>、  
COOR' (R' = アルキル基)  
R1~3 = 同種または異種  
X=Y または X≠Y

## 【0020】

## 【化4】



R1~3 = H、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NH<sub>2</sub>、COOH、SO<sub>3</sub>、  
COOR' (R' = アルキル基)  
R1~3 = 同種または異種  
X=Y または X≠Y

## 【0021】

以下、更にピリジン・DPPの例を中心に説明するが、本発明の基本プロセスは次の2過程からなるもので、第1に、水素ガス（水素分子）をプロトン化する過程（H<sub>2</sub> → H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>）、第2に、プロトンを経ピリジンDPPで選択的に検知する過程である。

## 【0022】

第1の過程にあって、水素ガスのプロトン化が問題となるが、Pt、Pd、Pt-Pd、Ni等の触媒を用いることで解決できる。つまり、これらの金属に接触すると水素分子は不安定になり、プロトンに解離する。具体的には、Pd、Ptをスパッターすることにより水素ガスのプロトン化を促進することとしたものである。

## 【0023】

第2の過程における素子構造は、基本的には少なくとも一対の電極を備え、この電極間にピリジン・DPPを配したもので、水素ガスをプロトン化する上記の触媒を島状に配置

したものである。ここで島状とはスパッター法で作製した膜に電気的な導通が現れない程度に金属粒子が島状に点在している状態である。

#### 【0024】

具体例としての一つは図1に示すものであり、ガラス等の基板(1)上に櫛形の電極2(2<sub>1</sub>、2<sub>2</sub>)を交互に配置し、触媒として例えばPd(3)を島状にスパッター蒸着し、この上よりピリジン・DPP(4)を膜状に真空蒸着(数〜数百Å程度)する素子構造(A)である。本例は、常温、1%水素ガス雰囲気下で十分な感度が得られた。

#### 【0025】

又、第2の例は図2に示すものであり、電極(2)上にピリジン・DPP(4)を膜状に蒸着し、その表面にPd(3)を島状にスパッターする素子構造(B)である。

#### 【0026】

更に、第3の例は図3に示すものであり、上記した第1及び第2の例の併用した素子構造(C)である。尚、電極は特に限定されるものではなく、例えば、Al、ITO(Indium-Tin-Oxide: 透明電極)、Pd、Pt、Pd-Pt合金等が用いられる。かかる電極間の電気抵抗率変化を検知することにより電気抵抗モードの水素ガスセンサーが完成する。この構造を有する水素ガスセンサーは当然のことながら、プロトンガスを検知することも可能であり、同じ素子構造で酸センサーとしても機能する。

#### 【0027】

勿論、励起光源を組み合わせた光伝導モードや、フォトダイオード、光電子増倍管等を組み合わせた光吸収帯域変化モードの水素ガスセンサーが提供できることは言うまでもない。これらの素子も先と同様に酸センサーとして動作することは言うまでもない。

#### 【0028】

さて、図1の例をもって本発明の原理を更に説明すると、水素ガスは最初にピリジン・DPP(4)表面に吸着し、その後ピリジン・DPP(4)内部に拡散する。そして、水素ガスはPd(3)に出会い、そこでプロトン化する。このプロトンがピリジン・DPP(4)のピリジン環の窒素原子に水素化して、ピリジン・DPP(4)の電気抵抗率は室温で2〜3桁減少する。この抵抗率の減少を電気的に検出して水素ガスセンサーとしたものである。

#### 【0029】

図4は図1の素子における電気抵抗率の変化を示すものであり、電極はITO、ピリジン・DPPの厚さは500Å、触媒にPdを用いた。又、図5は触媒にPtを用いた結果である。図中、a(黒丸印)はプロトン化前、b(四角印)はプロトン化後の夫々の結果を示す。

#### 【0030】

尚、プロトンがピリジン・DPPのピリジン環の窒素原子に水素化すると上述のように電気抵抗値が減少するばかりでなく、光伝導性も出現する。又、ピリジン・DPPの可視部の540nm近傍の光吸収帯は580nmへとシフトし、その色調は赤から紫へと変化する。従って、水素ガスセンサーとしての検出方法としては電気抵抗率の変化(電気抵抗モード)、光伝導性の出現(光伝導モード)あるいは光吸収帯域の長波長化(540nm→580nm)(変色モード)の何れかを検出機能とするものである。

#### 【0031】

図6はピリジン・DPP蒸着膜(厚さ1200Å)のHNO<sub>3</sub>によるプロトン化の吸収スペクトルであり、図7は光伝導スペクトルである。

#### 【0032】

尚、センサーの感度を上げる目的で、ピリジン・DPPの上面又は下面、あるいはピリジン・DPPの上下面にフタロシアニン類等の有機顔料薄膜を設けることもできる。又、ピリジン・DPPとフタロシアニン類の共蒸着することも可能である。ピリジン・DPPとフタロシアニン類との比率は膜厚比で約10:1位であり、共蒸着の場合の重量比は約10:1位程度である。

#### 【実施例1】



## 【0033】

## 1. 電気抵抗モード

図1の構造を持つ素子を水素ガスや硝酸ガス、塩酸、弗酸、アンモニアガス等の雰囲気中に入れると電気抵抗が急速に低下する。通常はピリジン・DPPの電気抵抗率は非常に高く絶縁体に近いので、電極間に電圧を印加し、流れる微小電流を検知する。即ち、この微小電流の変化を検出、増幅することによりセンサーとして用いる。本発明による素子は電気抵抗率の変化が1～3桁以上あるので非常に検出しやすい。但し検出系すなわち入力系が高インピーダンスとなるので回路設計にその対応が重要となる。例えば、検出信号増幅回路の前段に高入力インピーダンスOPアンプを用いたバッファを入れインピーダンス変換を行うなどの処理が有効である。

## 【0034】

具体的な回路としては、図1に示す素子を用いて図8に示す回路としたものであり、対向する電極(2<sub>1</sub>、2<sub>2</sub>)を1つ置きに接続して、一方を電源(5)の陰極に繋ぎ、もう一方を陽極に繋ぐ。この電極と電源の閉回路中に電流を検出する回路(6)を入れ、ピリジン・DPP/Pdの電気抵抗率の変化による電流の変化を検出することになる。

## 【実施例2】

## 【0035】

## 2. 光伝導モード

電気抵抗モードと素子の構造は同じであるが、異なる点は基板としてガラス板、ならびに電極としてITOを用いた。この素子に580nmの波長を含む可視光を照射すると電気抵抗が大幅に減少(光伝導現象)し、水素ガスを検知することが出来る。

## 【実施例3】

## 【0036】

## 3. 吸収帯モード

この光吸収帯変化モードでは電極は不要であり、その他の構造は電気抵抗モードならびに光伝導モードと同じである。ピリジン・DPP膜にプロトン化が起こると540nm吸収バンドは580nmにシフトするので、光吸収帯の変化を半導体検出器や光電子増倍管で検知し、水素ガスのセンサーに利用するモードである。

## 【0037】

電気抵抗ならびに光伝導モードは何れの場合も基本的には電気抵抗の変化をセンサーに利用するものである。動作モードとしては直流、交流どちらを用いた検出方法も使用できる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0038】

本発明はプロトンに対する感応選択性が良好な水素ガスセンサーを安価に提供するものであり、その検知手段も多彩であり、電気抵抗モード、光伝導モード、吸収帯モードの変化を検知するものであり、水素ガスの検知や漏洩事故防止対策に大きな寄与をするもので、その利用範囲は極めて広範である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0039】

【図1】図1は本発明の第1の素子構造を示す概念図である。

【図2】図2は本発明の第2の素子構造を示す概念図である。

【図3】図3は本発明の第3の素子構造を示す概念図である。

【図4】図4は図2の素子(触媒Pd)における電気抵抗率の変化を示す図である。

【図5】図5は図2の素子(触媒Pt)における電気抵抗率の変化を示す図である。

【図6】図6はピリジン・DPPのプロトン化の吸収スペクトルである。

【図7】図7はピリジン・DPPのプロトン化の光伝導スペクトルである。

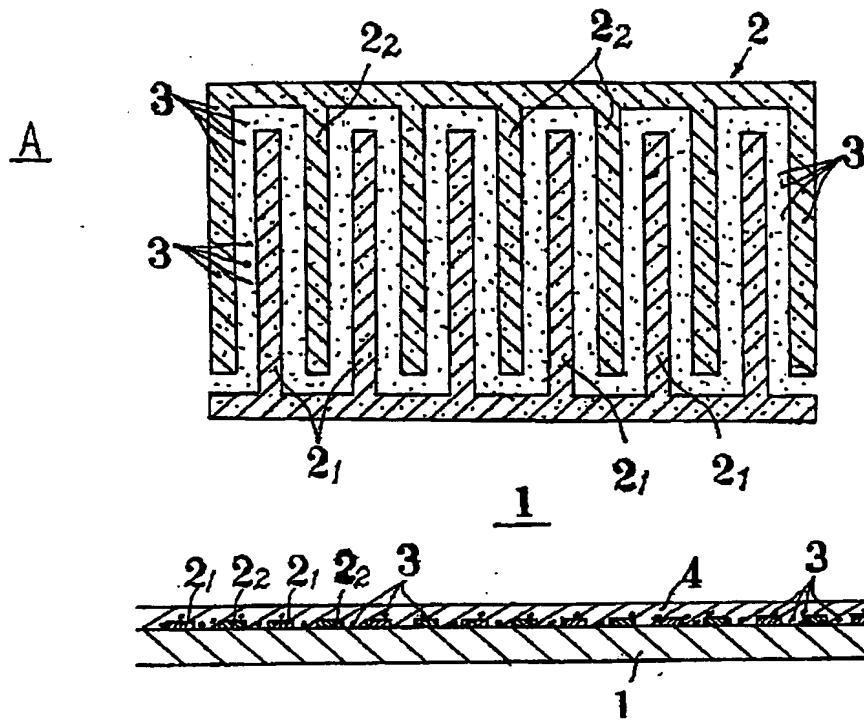
【図8】図8は電気抵抗変化を検知する回路の概念図である。

## 【符号の説明】

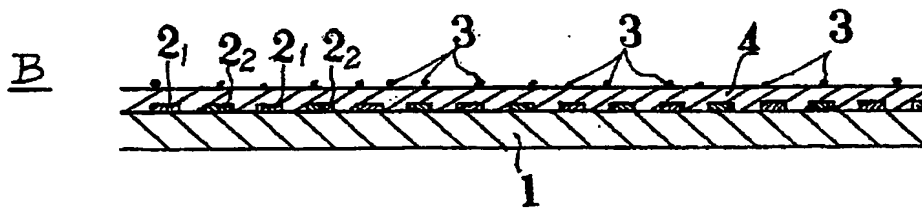
## 【0040】

- A、B、C…素子、  
1…基板、  
2、 $2_1$ 、 $2_2$ …電極、  
3…触媒、  
4…ピリジン・DPP、  
5…電源  
6…電流検出回路。

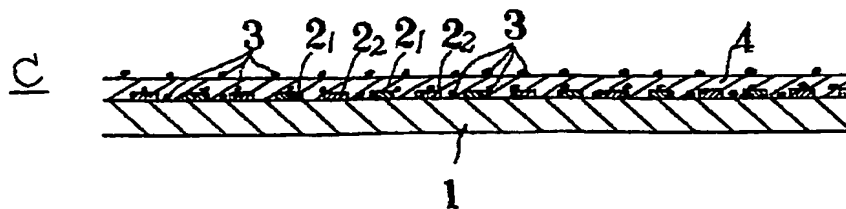
【書類名】 図面  
【図 1】



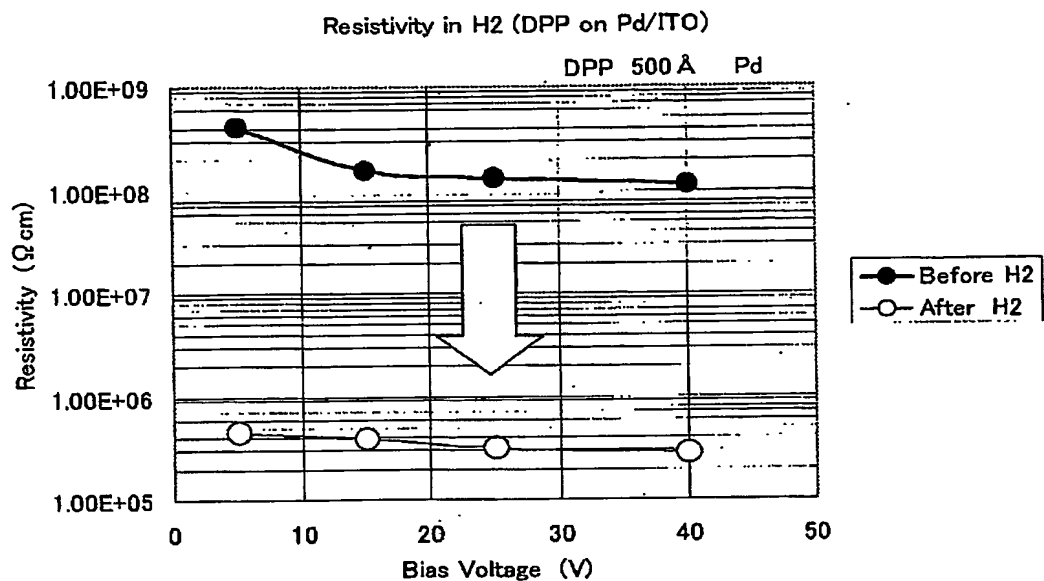
【図 2】



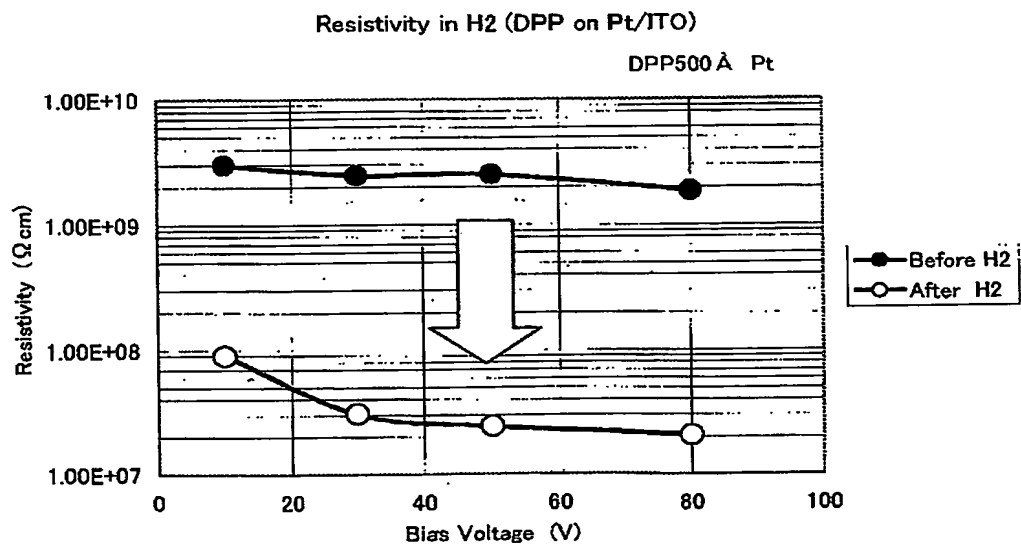
【図 3】



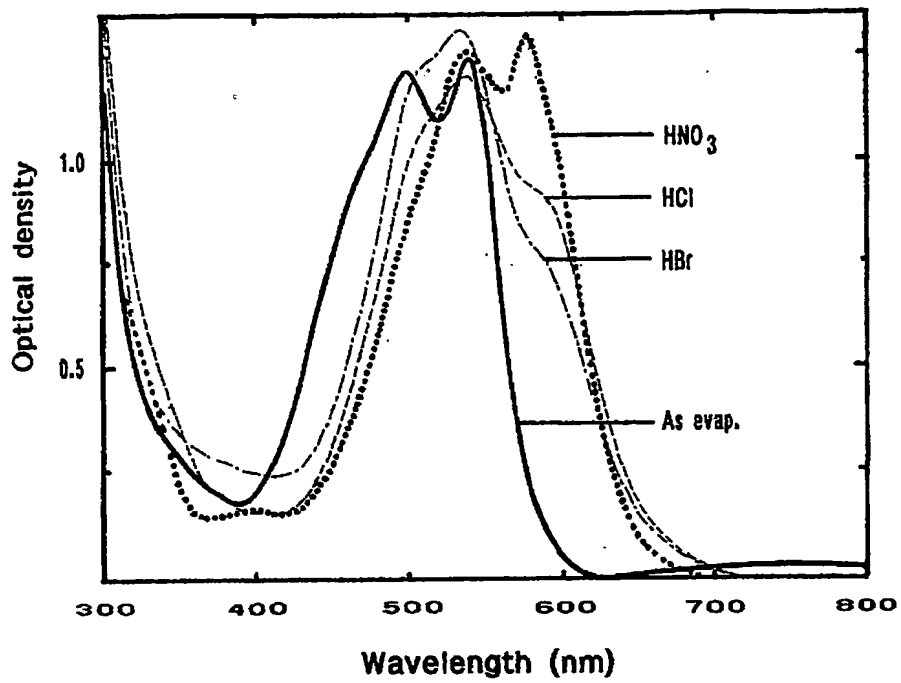
【図 4】



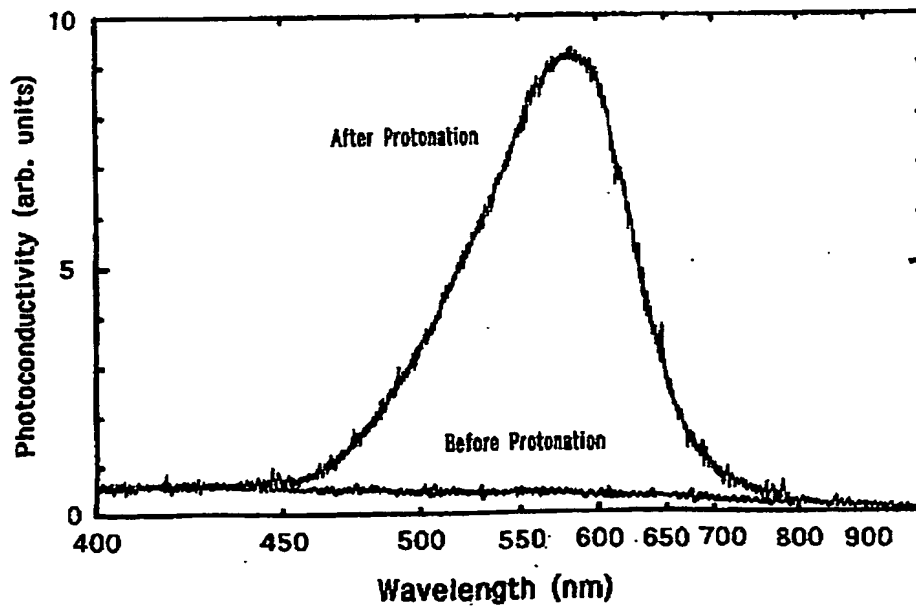
【図 5】



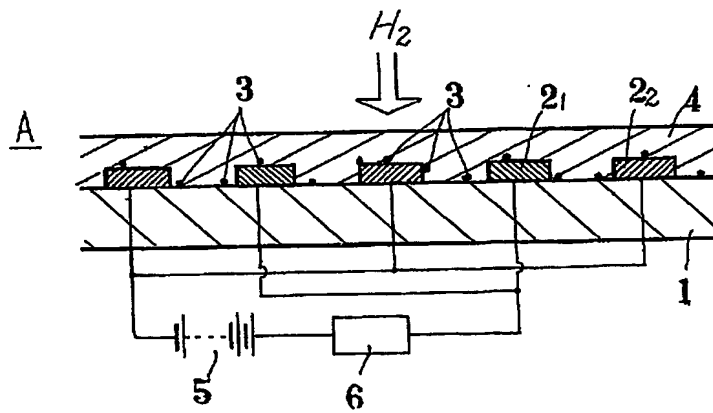
【図 6】



【図 7】



【図 8】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 プロトンに対する感応選択性が高く、室温で動作する水素ガスセンサーを安価に提供するもので、水素ガスをキャリアとして使用する製造工場や、水素ガスをエネルギー源として用いるいわゆる燃料電池にあって、水素ガスの検知や漏洩事故防止対策に大きな働きをなす高感度なセンサーが提供できるものである。

【解決手段】 ピリジン環を導入できる有機化合物（例えば、ピリジン・DPP）にプロトンを接触させ、プロトン化に伴う前記有機化合物の電気抵抗率、光伝導度、光吸収帯域の変化を検知してなる酸並びに水素ガスセンサーに関するものである。

A・・・素子、1・・・基板、2<sub>1</sub>、2<sub>2</sub>・・・電極、3・・・触媒、4・・・ピリジン・DPP。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 6 2 4 1 2
受付番号	5 0 3 0 1 7 5 4 2 5 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 2 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月22日



特願 2 0 0 3 - 3 6 2 4 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 5 1 5 7 4 7 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 1 1 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号

氏 名

東洋インキエンジニアリング株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 4 年 9 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都板橋区加賀 1 丁目 2 1 番 1 号

氏 名

東洋インキエンジニアリング株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 6 2 4 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 3 8 2 4 4 9 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市中区本牧三之谷 3 3 - 7

氏 名

水口 仁